## **BEST AVAILABLE COPY**

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



## 

(43) 国際公開日 2004 年12 月23 日 (23.12.2004)

**PCT** 

(10) 国際公開番号 WO 2004/111287 A2

(51) 国際特許分類7:

C23C

(74) 代理人: 酒井 正己 ,外(SAKAI, Masaml et al.); 〒

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/004656

•

(22) 国際出願日:

2004年3月31日(31.03.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-164807 2003年6月10日(10.06.2003) ガ

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番

1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊森 徹 (IMORI, Toru) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町日場 187番地4株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 日角 義幸 (HISUMI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町日場 187番地4株 式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 藤平 善久 (FUJIHIRA, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒5690036 大阪府高槻市辻子3丁目2-1日鉱メタルプレーティング株式会社内 Osaka (JP).

1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号赤坂オ フィスハイツ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書なし;報告書を受け取り次第公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLESS GOLD PLATING SOLUTION

(54) 発明の名称: 無電解金めっき液

(57) Abstract: An electroless gold plating solution with which a gold plating film free of pitting corrosion at its surface can be obtained, which gold plating film when soldered realizes satisfactory soldering strength. In particular, an electroless gold plating solution characterized by containing a

water soluble compound of gold and further containing as a reducing agent a hydroxyalkylsulfonic acid of the following general formula or salt thereof and an amine compound. (wherein R represents any of hydrogen, carboxyl, substituted or unsubstituted phenyl, naphthyl, saturated or unsaturated alkyl, acetyl, acetonyl, pyridyl and furyl; X represents any of hydrogen, Na, K and NH<sub>4</sub>; and n is an integer of 0 to 4.)

/続葉有/

#### (57) 要約:

表面に孔食がない金めっき被膜が得られ、はんだ付けを行った際に十分なはん だ付け強度が確保できる無電解金めっき液を提供することを目的とする。

金の水溶性化合物を含有し、還元剤としての下記一般式で表されるヒドロキシ アルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物とを含有することを特徴とする 無電解金めっき液。

$$HO-CH-(CH_2)_n-SO_3X$$
R

(上記式中、Rは水素、カルボキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル 基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピ リジル基、及びフリル基のいずれかを表わし、Xは水素、Na、K、及びNH、 のいずれかを表わし、nは0~4の整数である。)

4/2/07, EAST Version: 2.1.0.14

#### 明細書

#### 無電解金めっき液

#### 5 技術分野

本発明は、めっき技術に関し、無電解金めっき液に関する。

#### 背景技術

15

20

25

無電解金めっきは、プリント配線板の回路、ICパッケージ、ITO基板、I 10 Cカード等の電子工業部品の端子や回路表面に適用されている。

下地無電解ニッケルめっき被膜上に、厚さ 0.05~0.1 μ mの置換型無電解金めっきを行った場合、特にめっき反応開始直後ではニッケルと金の置換反応が速く、無電解ニッケル被膜における析出粒子の粒界部分を選択的に強く攻撃し、析出粒子の侵食が深く進行し、金めっき被膜の下に欠陥部分が形成される。場合によっては、欠陥部分が連続したり、集中したりして金めっき被膜の外観不良(表面に孔食が生じる)さえ引き起こす。さらに析出する金被膜の膜厚は 0.1 μ m以下と薄いにもかかわらず、侵食の深さは深く、このような置換型金めっき液による無電解ニッケルめっき被膜の脆弱化及び金めっき被膜との密着性不足により、耐久性試験時に剥離を起こしたり、はんだ付けを行った際に十分なはんだ付け強度が確保できなくなる。このように従来技術の無電解金めっき液では、金めっき被膜表面に孔食が存在し、はんだ付け強度不足による不良品発生がボールグリッドアレイ(BGA)型半導体パッケージなどで大きな問題となっていた。

リン酸塩又はヒドラジン、及び直鎖状アルキルアミンを含むものが開示されている。この置換型無電解金めっき液は、下地ニッケル表面の荒れを少なくし、はんだボール等のはんだ部材の固着強度(シェア強度)の熱履歴に因る低下を少なくすることを目的としたものである。

特開2001-107259号公報に、置換型無電解金めっき液として、次亜

また、特開平6-280039号公報には、水溶性金化合物、錯化剤、還元剤、及びアミン等の窒素含有化合物を含有する無電解めっき浴に非イオン性界面活

性剤及び/又は非イオン性ポリマーを安定剤として添加し、めっき広がりの発生 を加及的に防止しためっき液が開示されている。

#### 発明の開示

本発明は、表面に孔食がない金めっき被膜が得られ、はんだ付けを行った際に 十分なはんだ付け強度が確保できる無電解金めっき液を提供することを目的とす る。

上記課題を解決するために鋭意検討した結果、無電解金めっき液に特定のヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物を含有させることにより、表面に孔食のない金めっき被膜が得られることを見出し、本発明に至ったものである。すなわち、本発明は以下のとおりである。

(1) 金の水溶性化合物を含有し、還元剤としての下記一般式で表されるヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物とを含有することを特徴とする無電解金めっき液。

$$HO-CH-(CH_2)_n-SO_3X$$
R

15

(上記式中、Rは水素、カルボキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル 基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピ リジル基、及びフリル基のいずれかを表わし、Xは水素、Na、K、及びNH。 のいずれかを表わし、nは0~4の整数である。)

- 20 (2) さらにリン酸系化合物を含有することを特徴とする上記(1)記載の無電 解金めっき液。
  - (3) 上記一般式で表される還元剤がヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム ( $HOCH_2SO_3Na$ ) であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) 記載の無電解金めっき液。

- (4) 上記アミン化合物が、トリエチレンテトラミン( $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ )であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれか一項に記載の無電解金めっき液。
- (5)上記(1)~(4)のいずれか一項に記載の無電解金めっき液を用いて作 5 製されたことを特徴とする金めっき物。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1の金めっき被膜表面のSEM写真である。

図2は、比較例1の金めっき被膜表面のSEM写真である。

10 図3は、比較例2の金めっき被膜表面のSEM写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の無電解金めっき液について詳細に説明する。

本発明の金めっき液は、金源となる金化合物は水溶性であれば特に限定しない 15 が、特定のヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物とを含有 することを最大の特徴としている。

従って、本発明の金めっき液は、少なくとも水溶性金化合物と、特定のヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物とを水系溶媒に溶解させたものであり、溶媒としては、水が好ましい。

- 20 水溶性金化合物としては、好ましくはシアン化金、亜硫酸金、チオ硫酸金、チオシアン酸金、塩化金酸、又はその塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等を用いることができる。本発明の無電解金めっき液は、これらの金化合物を、めっき液中に金濃度として、0.1~100g/L含有することが好ましく、より好ましくは0.5~20g/L含有するものである。金濃度が0.
- 25 1 g/L未満であると金の置換速度が著しく遅くなり、100 g/Lを超えても 効果が飽和しメリットがない。

還元剤としては下記一般式で表されるヒドロキシアルキルスルホン酸又はその 塩を用いる。 10

$$HO-CH-(CH_2)_n-SO_3X$$
R

(上記式中、Rは水素、カルボキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル 基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピ リジル基、及びフリル基のいずれかを表わし、Xは水素、Na、K、及びNH<sub>4</sub> のいずれかを表わし、nは0~4の整数である。)

上記式中、Rにおけるフェニル基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピリジル基、及びフリル基の置換基としては、ハロゲン元素、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基またはその塩、フェニル基、アセチル基等が挙げられる。ハロゲン元素としては塩素が好ましく、アルコキシ基としては低級アルコキシ基、例えばメトキシ基が好ましい。また、スルホン酸基の塩としては、アルカリ金属塩等が挙げられ、ナトリウム塩が好ましい。

飽和又は不飽和アルキル基としては、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。 また、上記式中、Xとしてはナトリウムが好ましい。

15 上記一般式で表わされるヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩の具体例としては、以下の化合物等が挙げられ、特にNo. 1、及び2の化合物を好ましく用いることができる。

1	HO-CH <sub>2</sub> -S	$\Delta \Gamma_{-} \Delta \Gamma_{-}$
1	ロリーしゅっこ	AL ISINA

$$2 \hspace{1.5cm} HO\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!SO_3Na$$

9 
$$(HO-CH-SO_3Na)\cdot H_2O$$
  
 $HO-CH$   
 $SO_3Na$ 

$$12$$
 HO-CH-SO<sub>3</sub>Na | CH<sub>2</sub>Cl

$$^{13}$$
 HO-CH-SO $_{8}$ Na  $^{|}$  CH(OH) $_{2}$ 

$$^{15}$$
 HO-CH-SO $_{3}$ Na  $^{\mid}$  CH $_{3}$ 

$$\begin{array}{c} 16 \\ \text{HO-CH-SO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

 $HO-CH-SO_3Na$ 

COOH

$$SO_3Na$$
 $CH$ 
 $C=C$ 
 $OH$ 
 $CH$ 
 $SO_3Na$ 

SO<sub>3</sub>Na

44

$$\begin{array}{cccc} & HO-CH-SO_3Na \\ NaO_3S-CH-CH_2-C-CH_2-SO_3Na \\ & & OH & OH \end{array}$$

45

46

$$HO-CH-SO_3Na$$
 $C_6H_5-C-OH$ 
 $C_6H_5$ 

上記ヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩は、めっき液中に0.1~20g/L含有することが好ましく、0.5~10g/L含有することがより好ましい。含有量が0.1g/L未満であると、金析出速度が遅くなり、また20g/Lを超えると、浴分解を起こす可能性が高くなるため好ましくない。

アミン化合物としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンへキサミンなどの1分子中に1級アミンと2級アミンを有する化合物、メチルアミン、エチルアミン、プロピレンアミン、ブチレンアミン、ペンタンアミン、ヘキサンアミンなどのモノアミン化合物、ジアミンメチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、プチレンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサンジアミンなどのジアミン化合物などを例示することができる。

また、さらに上記化合物にベンゼン環などの芳香族環が結合した芳香族アミン 、直接アミノ基が結合したアニリンなどの芳香族アミン化合物を例示することが できる。また、水に対する溶解性を向上させるために、上記化合物に水酸基、カ ルボキシ基やスルホン酸基などの極性が高い置換基が結合した化合物や塩酸塩な どの塩を形成した化合物を用いてもよい。

アミン化合物は、めっき液中に0.1~30g/L含有することが好ましく、0.5~20g/L含有することがより好ましい。含有量が0.1g/L未満であると、ニッケル表面の粒界浸食が進行し、金めっき被膜の外観不良を引き起こすことがある。また、含有量が30g/Lを超えると、浴分解を起こす可能性が高くなるため好ましくない。

また、本発明の無電解金めっき液は、必要に応じて、pH緩衝剤としてリン酸系化合物を添加しても良い。

リン酸系化合物として、リン酸、ピロリン酸、又はそれらのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩、リン酸二水素アルカリ金属、リン酸二水素アルカリ土類金属、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アルカリ金属、リン酸水素二アルカリ土類金属、リン酸水素二アンモニウム等が挙げられる。めっき液中のリン酸系化合物の濃度は、0.1~200g/Lが好ましく、より好ましくは1~100g/Lである。

また、本発明の金めっき液は、さらに錯化剤としてアミノカルボン酸化合物を含有してもよく、アミノカルボン酸化合物としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、プロパンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、グリシン、グリシルグリシン、グリシルグリシン、ジヒドロキシエチルグリシン、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、又はそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩等が挙げられる。めっき液中のアミノカルボン酸化合物の濃度は、0.1~200g/Lが好ましく、より好ましくは1~100g/Lである。アミノカルボン酸化合物の濃度が0.1g/L未満であると錯化剤としての効果が乏しく、200g/Lを超えても効果が飽和しメリットがない。

本発明の金めっき液には、金錯体を安定化し、浴安定性を向上させるためシアン化カリウムやシアン化ナトリウム等のシアン化化合物を添加してもよい。シアン化化合物の添加量が多すぎると下地ニッケル被膜を腐食し孔食が発生しやすくなるため、0.01~5g/Lの範囲で添加するのがよい。

さらに、反応促進剤としてタリウム化合物や鉛化合物を添加することも有効である。これらの添加量としては、メタルとして 0.01~50mg/Lが好ましい。反応促進剤の添加量が多すぎると浴分解を引き起こす。

20 本発明の金めっき液のpHはpH5~9で用いることが金の析出速度、めっき 被膜の外観、及び浴安定性の点から好ましく、特にpH6~8で用いることが好 ましい。

p H調整には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリ 性化合物、硫酸、リン酸等の酸性化合物を用いることができる。

25 また、本発明の金めっき液は、浴温 6 0 ~ 9 0 ℃で使用するのが、浴安定性及 び金の析出速度の点から好ましい。

本発明の金めっき液を用いめっきを行う場合、プリント配線板等の被めっき材 を浴中に浸漬する。被めっき材は、下地ニッケルめっき等を行った後であること が好ましく、本発明の金めっき液を用いてめっきすると、得られた金めっき被膜 は、表面に孔食が見られず、下地ニッケルめっき被膜との密着性がよく、はんだ付けを行った際に十分なはんだ付け強度が確保できる。

#### 実施例

5 本発明の好ましい実施形態について、以下に示す実施例及び比較例により説明 する。

#### 実施例1~2及び比較例1~2

表1に示す各組成の金めっき液を建浴した。被めっき材として、銅張りプリント配線板を用い、無電解金めっきをするまでの工程を以下のように行い、表1記載の条件で無電解金めっきを行った。

酸性脱脂工程(日鉱メタルプレーティング製KG-512) 45℃、5分間

- →湯洗浄 50~60℃、1分間
- →水洗
- →ソフトエッチング(過硫酸ナトリウム80g/L、硫酸20m1/L)
- 15 →水洗

10

- →酸洗浄(硫酸30mL/L)
- →水洗
- →アクチベーター(日鉱メタルプレーティング製KG-522)25℃、 3分間
- 20 →水洗
  - →酸浸漬(硫酸30mL/L)
  - →水洗
  - →無電解ニッケルめっき(日鉱メタルプレーティング製KG-530) 85℃、3分間
- 25 →水洗
  - →無電解金めっき

得られためっき被膜について以下のように評価した。SEMで3000倍で観察し、孔食の有無を目視観察した。実施例1及び比較例1~2の金めっき被膜のSEM写真をそれぞれ図1~3に示す。写真中孔食は黒点として観察される。実

施例1の金めっき被膜にはその黒点、すなわち孔食は見られないが、比較例1及び2の金めっき被膜には孔食が見られた。また、実施例2の金めっき被膜も実施例1と同様に孔食は見られなかった。

なお、析出速度は、20分間めっきを行った後、めっき膜厚をセイコー電子工 業 (株) 製蛍光X線膜厚計SFT-3200を用いて測定することによって求めた。

評価結果を表1に示す。

表1

10

無電解金めっき液の組成および特性

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
孔食	0	0	×	Δ
析出速度 (μm/20min)	0. 12	0. 10	0. 081	0. 055
シアン化金カリウム(g/L)	2	2	2	2
EDTA(g/L)	10	10	0	10
トリエチレンテトラミン(g/L)	10	10	0	10
リン酸二水素ナトリウム・2水和物(g/L)	34	34	34	34
ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム(g/L)	2	-	2	0
ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウム(g/L)	-	2	_	_
рН	7. 0	7. 0	7.0	7.0
浴温度 (℃)	88	88	88	88

pHは水酸化カリウムで調整

次に実施例1及び比較例1で得られためっき被膜についてはんだ密着強度を試験した。

15 はんだ密着強度は、はんだボールとしてPb/Sn=37/63、0.4mm  $\phi$  (SPARKLE BALL S 千住金属製)、フラックスとして、RMA タイプ (NH-100VK-1 アサヒ化学研究所製)を用い、以下のような加熱式バンプブルテストにより実施した。テストは12回行い、そのうち上下異常値を除いた最大値、最小値、平均値を表2に示す。

測定機器:ボンドテスター4000シリーズ (デイジ社製)

加熱条件:設定温度・・・270℃

ヒーティング時間・・・5秒

クーリングOFF・・・50℃

テストスピード・・・300μm/秒

リフロー炉:遠赤外線式リフローはんだ付け装置

(RF-330 日本パルス技術研究所製)

リフロー条件:ピーク温度・・・230℃

10 表 2

5

	実施例1	比較例1
最大値	1 4 6 2	1377
最小値	1181	976
平均値	1 3 2 1	1185

単位:gf

表2の結果より、実施例1で得られた被膜のはんだ密着強度は、比較例1で得られた被膜のはんだ密着強度と比較して強いことが分かる。これは、実施例1の被膜は孔食がないためにニッケルの金めっき層への拡散が少なく、ニッケル表面にリン含有率が高い層が形成されにくい、もしくは孔食がないためニッケル表面が酸化されにくいためはんだ密着強度が向上したと考えられる。

#### 産業上の利用可能性

20 本発明の無電解金めっき液を用いると、表面に孔食のない金めっき被膜が得られる。さらに、本発明の無電解金めっき液を、プリント配線板の回路、ICパッケージ、ITO基板、ICカード等の電子工業部品の端子や回路表面に適用すると、下地の無電解ニッケルめっき被膜との密着性が向上し、はんだ付けを行った際に十分なはんだ付け強度が確保できる。

25

15

### 請求の範囲

1. 金の水溶性化合物を含有し、還元剤としての下記一般式で表されるヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物とを含有することを特徴とする無電解金めっき液。

(上記式中、Rは水素、カルボキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル 基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピ リジル基、及びフリル基のいずれかを表わし、Xは水素、Na、K、及びNH、 のいずれかを表わし、nは0~4の整数である。)

- 2. さらにリン酸系化合物を含有することを特徴とする請求の範囲1記載の無電解金めっき液。
- 3. 上記一般式で表される還元剤がヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム ( $HOCH_2SO_3Na$ ) であることを特徴とする請求の範囲1又は2記載の無電解 6 金めっき液。
  - 4. 上記アミン化合物が、トリエチレンテトラミン  $(H_2N(CH_2)_2NH(C$
- 5. 請求の範囲1~4のいずれか一項に記載の無電解金めっき液を用いて作製 20 されたことを特徴とする金めっき物。

1/2

FIG. 1

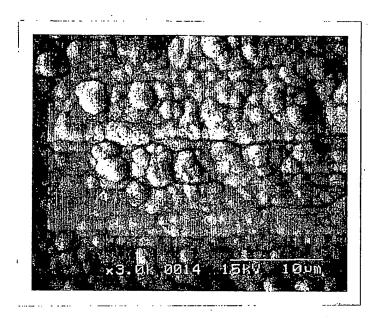
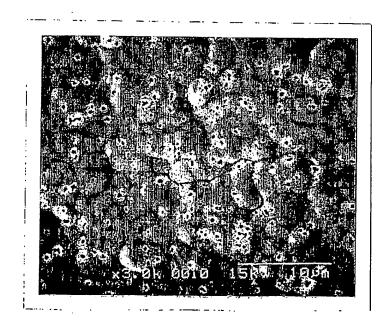


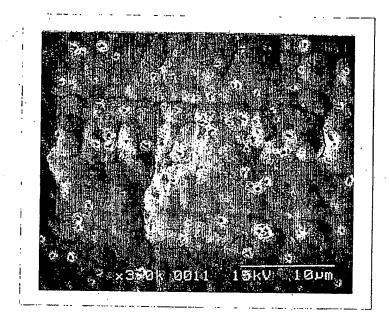
FIG. 2



WO 2004/111287 PCT/JP2004/004656

2/2

FIG. 3



# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.